N° D'ORDRE
4

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES

de l'Université de TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

GEORGES GEIGER

INGÉNIEUR-CHIMISTE I. C. T.

1re THÈSE : **Contribution à l'étude des cétimines cycliques.**

2e THÈSE : **Proposition donnée par la Faculté.**

Soutenues le 5 juillet 1947, devant la Commission d'examen :

MM. MIGNONAC, *Président.*
BEDOS, TRICHÉ, } *Examinateurs.*

TOULOUSE
IMPRIMERIE FOURNIÉ
39 à 43, rue Constantine

1947

N° D'ORDRE
4

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES

de l'Université de TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

GEORGES GEIGER

INGÉNIEUR-CHIMISTE I. C. T.

1re THÈSE : **Contribution à l'étude des cétimines cycliques.**

2e THÈSE : **Proposition donnée par la Faculté.**

Soutenues le juillet 1947, devant la Commission d'examen :

MM. MIGNONAC, *Président.*
BEDOS, TRICHÉ, *Examinateurs.*

TOULOUSE
IMPRIMERIE FOURNIÉ
39 à 43, rue Constantine

1947

UNIVERSITE DE TOULOUSE

FACULTÉ DES SCIENCES

PERSONNEL

Administration :

MM.	DUPOUY	Doyen.
	MIGNONAC	Assesseur.

Honorariat :

MM.	DELTHEIL	Recteur honoraire, Doyen honoraire.
	DOP	Doyen honoraire, Professeur honoraire.
	JACOB	Professeur honoraire.
	BERTRAND	Professeur honoraire.
	DRACH	Professeur honoraire.
	BOUASSE	Professeur honoraire.
	SOURISSEAU	Professeur honoraire.
	CLARENS	Professeur honoraire.
	CAMICHEL	Professeur honoraire, membre de l'Institut.
	MENGAUD	Professeur honoraire.
	BUHL	Professeur honoraire.
	DUFFOUR	Professeur honoraire.

Professeurs :

MM.	ROY	Mécanique ration. et appl. Corresp. de l'Institut.
	DELTHEIL	Calcul différentiel et intégral.
	VANDEL	Zoologie.
	CATHALA	Chimie physique et électrochimie.
	MIGNONAC	Chimie générale.
	DESPAX	Zoologie appliquée et hydrobiologie.
	ESCANDE	Mécanique des fluides.
	JACQUES	Mathématiques générales.
	DUPOUY	Physique.
	PICHOT	Physique.
	GAUSSEN	Botanique.
	CASTÉRAS	Géologie.
	BEDOS	Chimie.
	CHALAUD	Botanique agricole.
	CAPDECOMME	Minéralogie.

Professeurs sans chaire :

NOUVEL	Zoologie.
DUPIN	Electrotechnique.
TEISSIE SOLIER	Electrotechnique.
GALLAIS	Chimie.

Maîtres de conférences :

MORQUER	Botanique.
RIVALS	Agriculture.

Chargé de cours

PALOQUE	Astronomie.

Chargé de conférences

DURAND	Astronomie.

Secrétariat :

M.	DUCROS	Secrétaire

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A MA FEMME

A LA MEMOIRE DE MA VENEREE MERE

A MON PERE

AU DOCTEUR ET A MADAME VAQUIER

Hommages reconnaissants.

A MON MAITRE :

MONSIEUR GEORGES MIGNONAC,

PROFESSEUR A LA FACULTE DES SCIENCES

DIRECTEUR DE L'INSTITUT DE CHIMIE DE TOULOUSE

INTRODUCTION

***

Les cétimines ont été isolées, pour la première fois, par MM. Ch. Moureu et G. Mignonac, qui ont donné une méthode générale pour leur préparation, basée sur la décomposition dans des conditions spéciales des combinaisons azotobromomagnésiennes, résultant de l'action des nitriles sur les dérivés organomagnésiens de Grignard (1).

Par ce procédé, ces auteurs ont préparé des cétimines du type Ar-C-Alk et Ar-C-Ar,

$$\begin{array}{cc} \| & \| \\ NH & NH \end{array}$$

mais les cétimines purement aliphatiques et celles correspondant au cétones cycliques n'ont pas été isolées.

Par la suite, M. G. Mignonac a institué une nouvelle méthode de préparation des cétimines, basée sur l'action du gaz ammoniac sur les cétones, en présence d'un catalyseur de déshydratation : l'oxyde de thorium (2). Cette méthode a été appliquée notamment à des cétones aromatiques, des cétones mixtes arylaliphatiques et à des cétones cycliques (cyclohexanone).

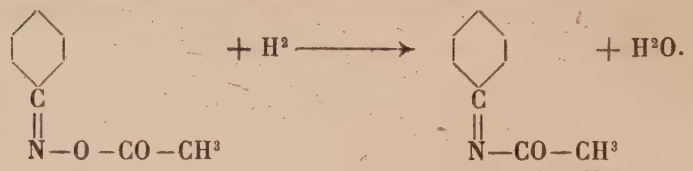
Mais dans ce dernier cas la cétimine elle-même n'a pu être isolée à l'état libre, en raison de son instabilité, mais seulement sous forme de son chlorhydrate; en outre, il a été observé que cette base se forme à côté d'un produit de condensation bien défini par ses caractères physiques, mais dont a constitution n'a pas été déterminée.

Dans le présent travail, nous nous sommes proposés de reprendre l'étude de l'action de l'ammoniac sur la cyclohexanone, en vue de déterminer la constitution des produits de condensation et d'isoler, si possible,

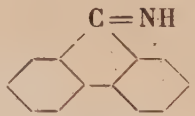
la cyclohexylcétimine, d'étudier ses dérivés et le mécanisme de sa condensation.

D'autre part, nous avons cherché par l'application de cette méthode de synthèse à la cyclopentanone, à obtenir la cyclopentanone-imine et ses produits de condensation.

Jusqu'ici, les cétimines cycliques sont très peu connues, indépendamment du chlorhydrate de la cyclohexylcétimine dont nous venons de parler. MM. G. Mignonac et P. Mettelock (3) ont signalé, en 1928, la préparation du dérivé acétylé de cette base, par hydrogénation catalytique, à la pression atmosphérique du dérivé acétylé de la cyclohexanone-oxime, dans l'anhydride acétique, en présence de nickel :



En outre, la fluorénone-imine



a été préparée par M. A. Kriegl (4), par réduction de la fluorénone-oxime, au moyen de chlorure stanneux et d'acide chlorhydrique. Il se formait un chlorostannate de l'imine. La base était libérée par traitement à la soude, suivi d'une recristallisation dans la ligroïne; elle se présente sous forme d'aiguilles jaunâtres fondant à 124°, facilement hydrolysable par l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, mais assez stable vis-à-vis de l'acide chlorhydrique concentré.

Au cours de ce travail, nous exposerons :

Première partie. — Action de l'ammoniac sur la cyclohexanone en présence d'un catalyseur de déshydratation :

a) Dans un premier chapitre, nous étudierons l'appareillage et nous fixerons les conditions expérimentales, qui nous ont permis d'obtenir les meilleurs rendements;

b) Nous examinerons ensuite la séparation des différents produits obtenus, cyclohexylcétimine, produits de condensation. Nous ferons leur étude et déterminerons leur constitution.

Deuxième partie. — Elle sera consacrée à l'action de la cyclopentanone sur l'ammoniac en présence d'un catalyseur de déshydratation :

a) Nous fixerons les conditions expérimentales de cette action;

b) Nous étudierons les sels de la cyclopentanoneimine, ses produits de condensation et nous indiquerons les méthodes qui ont permis de déterminer leur constitution.

Troisième partie. — Nous rassemblerons les conclusions générales de notre travail.

Ces recherches ont été effectuées, durant les années 1945-1947, au laboratoire de M. le professeur G. Mignonac, directeur de l'Institut de chimie de Toulouse. Je me permets d'exprimer à mon vénéré maître, M. G. Mignonac, ma profonde reconnaissance pour les soins constants et les conseils éclairés qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de ces recherches.

J'adresse aussi mes remerciements à M. le professeur Bedos et à M. le professeur Triché d'avoir bien voulu prendre part à la soutenance de cette thèse.

Si j'ai pu poursuivre ces travaux, je le dois pour une bonne part aux subventions qu'a bien voulu m'accorder la Caisse nationale de la Recherche scientifique. Je suis heureux d'adresser aux membres de cette institution l'hommage de ma profonde gratitude.

PREMIERE PARTIE

Action de la cyclohexanone sur l'ammoniac en présence d'un catalyseur de déshydratation.

⁂

Dans cette première partie, nous étudierons l'action de l'ammoniac sur la cyclohexanone à température élevée 300°-400°, en présence d'un catalyseur de déshydratation.

La formation de cétimine s'effectue suivant la réaction générale :

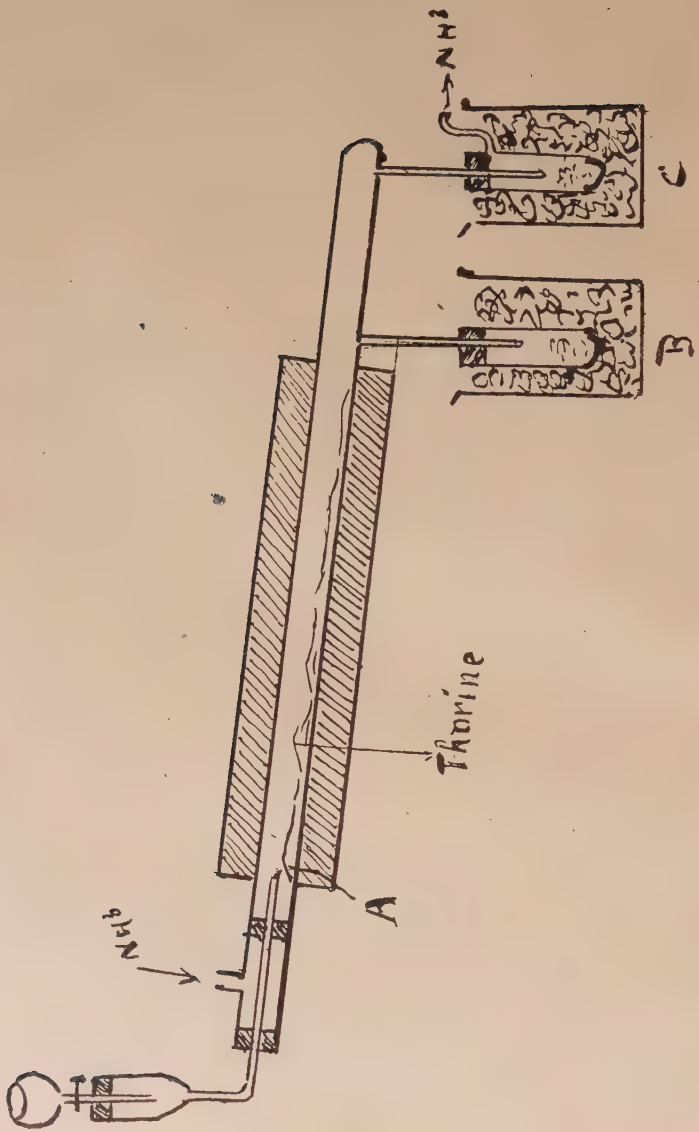
$$R-CO-R' + NH^3 \rightleftharpoons \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>C = NH + H^2O.$$

La fonction imine subit une hydrolyse facile, dont la vitesse dépend des « résidus » fixés au groupement fonctionnel. On a constaté que la vitesse croît quand on passe du « résidu » dinaphtyl, au diphényl, phényléthyl, etc... Il est donc à prévoir que la cyclohexylcétimine sera particulièrement instable. Pour éviter le contact de l'eau qui se forme dans la réaction et obtenir un rendement maximum, nous avons adopté l'appareil et le mode opératoire que nous allons décrire à présent.

CHAPITRE PREMIER

MODE OPERATOIRE
DESCRIPTION DE L'APPAREIL

L'appareil est très simple; il comporte un four constitué par une gaine de cuivre, chauffée électriquement et logée elle-même dans une deuxième gaine en terre


NH3
C
B
Thorine
A
NH3

réfractaire. Entre les gaines de cuivre et de terre réfractaire, nous avons placé de l'amiante comme isolant thermique. Le four a été ainsi établi pour maintenir le tube à catalyse à température homogène. D'autre part, en faisant varier l'intensité du courant au moyen d'un rhéostat, on peut le porter à la température désirée et travailler à température sensiblement constante, durant toute la durée de l'expérience. Par un étalonnage préalable, on établit la courbe $t = f$ (I).

Dans le four, on introduit le tube à catalyse proprement dit, constitué d'un tube en pyrex, d'un diamètre intérieur de 15 millimètres, long de 95 centimètres et qui renferme le catalyseur, réparti en une mince traînée. Ce tube possède, à la partie antérieure, le dispositif d'introduction de l'ammoniac et de la cyclohexanone et, à la partie postérieure, un système de condensation.

Les cétimines étant facilement hydrolysables, il importe donc de séparer le plus rapidement possible l'eau qui se forme dans la réaction, des produits de condensation. La vitesse d'hydrolyse est, d'autre part, une fonction de la température; elle est considérablement ralentie quand on opère à basse température. Un excès d'ammoniac ralentit également l'hydrolyse. D'autre part, il se forme toujours une quantité plus ou moins importante de résines qui souillent le tube et nécessitent un nettoyage régulier. Pour remplir toutes ces conditions, nous avons adopté le montage suivant.

La cyclohexanone, purifiée par distillation fractionnée et placée dans une ampoule à brome, est introduite par un tube en T, fixé au four à catalyse par un raccord

en caoutchouc. Ce dispositif permet de détacher le tube en T, de sortir le tube à catalyse du four et de procéder à son nettoyage. La cétone coule goutte à goutte sur un morceau d'amiante A, placé à l'entrée du four; il permet de régulariser la volatilisation de la substance et diminue le risque de charbonnage. Un courant de gaz ammoniac entraîne ces vapeurs dans le four, en contact avec le catalyseur.

A la sortie du four, on a soudé deux tubes d'écoulement, communiquant avec deux tubes à essais B et C faisant office de condenseurs.

Le tube C porte une tubulure latérale pour l'échappement de l'ammoniac, qui n'est pas entré en réaction. Les deux récepteurs plongent dans la glace, pour assurer la condensation des vapeurs et pour diminuer la vitesse d'hydrolyse des imines.

Les produits de condensation, ayant un point d'ébullition élevé, se condensent dès la sortie du four et s'écoulent en B. La vapeur d'eau, par contre, entraînée par le courant de gaz ammoniac, est recueillie en C. Ce dispositif permet de séparer l'eau de la cétimine et d'éviter une hydrolyse trop rapide des produits.

Cet appareil, qui nous a donné entière satisfaction, a été déjà utilisé par M. R. CANTAREL, pour la préparation de la diphénylcétimine à partir de la benzophénone (5).

ETUDE DE RENDEMENT

1° Influence du catalyseur.

Quand on fait agir l'ammoniac à la température ordinaire sur l'acétone, on a la réaction bien connue,

qui conduit à des produits complexes, dont la formation peut être attribuée à la cétimine intermédiaire. On pourrait penser que l'ammoniac agirait de façon analogue sur la cyclohexanone. Nous en avons fait l'essai, mais sans résultat. D'autre part, nous avons dirigé les deux substances sans catalyseur, à l'intérieur du tube à catalyse à la température de 300° à 320° et ici encore les rendements étaient très faibles. Par contre, si dans les mêmes conditions on utilise l'oxyde de thorium comme catalyseur, la réaction de déshydratation, dont nous pouvons suivre la marche par la formation d'eau, a lieu régulièrement.

L'oxyde de thorium est un catalyseur particulièrement intéressant. Non seulement il conserve son activité, mais il paraît devenir plus actif, au bout d'un certain temps d'utilisation. Après un grand nombre d'heures de marche il peut être, en outre, facilement régénéré, en faisant brûler les produits charbonneux qui se sont déposés à sa surface, par une simple calcination à l'air.

2° Influence de la température.

La température a aussi un grande importance. En chauffant le four progressivement, nous avons constaté la formation de cétimine dès 310°, puis le rendement augmente entre 320° à 330° et diminue à partir de 345°. Au-dessus de cette température, on constate la formation d'abondantes fumées blanches très difficilement condensables à la sortie du four. Le tube à catalyse charbonne et les produits de condensation qui s'écoulent sont souillés par un liquide brunâtre et d'abondantes résines.

3° Influence des débits d'ammoniac et de cyclohexanone.

Un excès de gaz ammoniac retarde fortement la vitesse d'hydrolyse de la cétimine et favorise sa formation. Deux raisons nous ont cependant contraint à limiter le débit de ce gaz :

a) Il est indispensable que la cyclohexanone et le gaz ammoniac restent en contact avec le catalyseur durant un temps minimum pour leur permettre d'entrer en réaction;

b) Un courant trop rapide de gaz ammoniac entraîne une partie de la cétimine au delà de la première tubulure; condensée dans le deuxième récepteur, cette cétimine s'hydrolyse au contact de l'eau et est perdue.

Le débit de la cyclohexanone joue un rôle non moins important que celui du gaz ammoniac. Un débit trop grand crée une surpression à l'intérieur du four, causée par une brusque volatilisation de quantités importantes de cétone; les gaz sont chassés trop rapidement de l'intérieur du four et ne peuvent rester un temps suffisant au contact du catalyseur. Un débit lent diminue le rendement horaire et un contact trop prolongé avec le catalyseur entraîne la décomposition totale de la cyclohexylcétimine qui ne peut être étudiée.

Il y a donc une relation très étroite entre les débits de cyclohexanone et de gaz ammoniac, dont un dosage judicieux doit permettre une vitesse optima des gaz réactionnels, vitesse d'ailleurs liée aux caractéristiques de l'appareil utilisé. Nous avons obtenu les meilleurs rendements avec les débits suivants :

Ammoniac : 3 bulles à la seconde.
Cyclohexanone : 6 gouttes à la minute.

DISTILLATION DES SUBSTANCES LIQUIDES OBTENUES

Le liquide recueilli dans le récepteur B est traité par l'éther; on décante l'eau qui a pu être entraînée et on sèche rapidement sur du sulfate de soude. On chasse le solvant et on soumet le résidu à la distillation sous vide. On sépare trois fractions :

(1) Eb 52°- 54° sous 20 m/m.
(2) Eb 113°-114° sous 4 m/m.
(3) Eb 183°-184° sous 3 m/m.

CHAPITRE II

ESSAI DE SEPARATION DE LA CYCLOHEXYLCETIMINE ETUDE DE LA FRACTION (I) E = 52°-54° sous 20 m/m.

Il distille un liquide incolore formé en majeure partie de cyclohexanone qui n'est pas entrée en réaction et d'une substance qui dégage de l'ammoniac. Après dilution dans l'éther anhydre, cette fraction traitée par une solution d'acide oxalique à 15 % dans l'éther

anhydre, est portée à l'ébullition durant deux heures, donne un précipité blanc, cristallin. On le lave avec de l'éther anhydre pour éliminer l'acide oxalique en excès.

Dosage d'azote (micro Kjeldahl).

Poids de substance . . . . . 22 mg. 1

	N %
Trouvé.	7,59
Calculé pour $C^6H^{10} = NH \begin{matrix} COOH \\ \vert \\ COOH \end{matrix}$	7,48

Hydrolyse.

Le produit est soumis à l'hydrolyse dans l'eau acidulée d'acide chlorhydrique au bain-marie bouillant durant deux heures.

Poids de la substance, 596 milligrammes.

La formation de chlorure d'ammonium n'a pas donné les résultats escomptés. Ce sel se forme bien, comme l'analyse élémentaire l'a révélé, mais il est souillé de produits de polymérisation et d'oxalate d'ammonium, impossibles à séparer par les solvants usuels. La quantité théorique se trouve augmentée dans une certaine proportion.

La formation de la cyclohexanone est, par contre, sensiblement quantitative. Après extraction de la solution aqueuse par l'éther et évaporation du solvant, nous avons obtenu les résultats suivants :

Trouvé.	0 gr. 191
Calculé pour $C^6H^{10} = NH \begin{matrix} COOH \\ \vert \\ COOH \end{matrix}$	0 gr. 205

Il s'agit donc bien de l'oxalate acide de la cyclohexanone imine, qui se forme suivant la réaction :

$$C^6H^{10} = O + NH^3 \longrightarrow C^6H^{10} = NH + H^2O$$

C'est un sel blanc (F = 157°-158° au bloc Maquenne). Il est insoluble dans l'éther, l'alcool absolu, le benzène anhydre, un peu soluble dans le dioxane.

Chauffé progressivement en tube scellé, il brunit à partir de 135°. Il est sensible à l'humidité qui le décompose avec formation d'oxalate d'ammonium et de cyclohexanone. Sa solution aqueuse est nettement acide.

A partir de ce sel, nous avons essayé de préparer la cétimine libre, en décomposant l'oxalate en suspension dans l'éther anhydre, par un courant de gaz ammoniac rigoureusement sec. En raison de sa très grande instabilité, nous n'avons pu isoler la cyclohexylcétimine.

ETUDE DES PRODUITS DE CONDENSATION DE LA CYCLOHEXYLCETIMINE

ETUDE DE LA FRACTION (2)

E = 113°-114° sous 4 m/m.

Les cétimines instables, incolores quand elles sont fraîchement distillées, dégagent de l'ammoniac et se colorent en jaune et par distillation on sépare, outre la cétimine initiale, un produit de point d'ébullition plus élevé (cétisocétimine) et de couleur jaune. Ce produit de condensation est caractérisé par une hy-

drolyse facile sous l'influence des acides dilués. Le dédoublement a lieu avec production d'une molécule d'ammoniac et de deux molécules de cétone (6).

Prenons comme exemple la phényléthylcétimine, qui bout à 101° 5 à 102°, qui conduit à une cétisocétimine dont le point d'ébullition est de 158°-158° 5 sous 2,5 m/m., et dont la formule globale $C^{16}H^{19}N$ correspond à l'équation :

$$2\ C^6H^5-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-CH^2-CH^3 \longrightarrow C^{16}H^{19}N + NH^3$$

Pour expliquer la formation de cette cétisocétimine et les résultats de l'hydrolyse, deux formules pouvaient être envisagées :

$$C^6H^5-\underset{\underset{\underset{C^6H^5-C=CH-CH^3}{|}}{N}}{\overset{\overset{}{\|}}{C}}-CH^2-CH^3 \qquad C^6H^5-C=CH-CH^3 \quad \underset{\underset{C^6H^5-C=CH-CH^3}{|}}{NH}$$

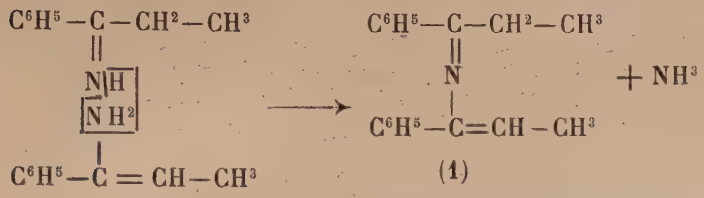
Pour expliquer la condensation de la cétimine avec dégagenment d'ammoniac, MM. Ch. Moureu et G. Mignonac ont envisagé la cétimine sous deux formes tautomériques :

$$C^6H^5-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-CH^2-CH^3 \qquad C^6H^5-C=CH-CH^3$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \underset{NH^2}{|}$$

cétimine vraie — isocétimine (énamine)

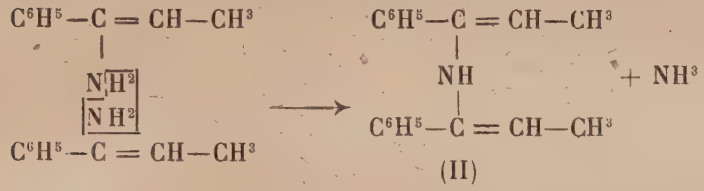
La condensation s'effectuant avec élimination d'ammoniac peut être envisagée de deux manières différentes :

1° Une molécule de cétimine se condense avec une molécule d'isocétimine suivant la réaction :



(I)

2° Deux molécules d'isocétimine s'unissent avec dégagement d'une molécule d'ammoniac :



(II)

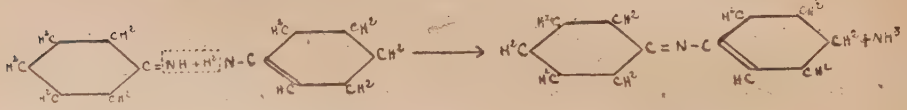
Comme on le constate dans l'une des constitutions envisagées, l'atome d'azote ne supporte pas l'hydrogène tandis que dans l'autre il est porteur d'hydrogène. Pour déterminer la constitution de la cétisocétimine, MM. Ch. Moureu et G. Mignonac ont utilisé le réactif de Grignard, qui permet de déceler précisément l'hydrogène fixé sur l'azote. Ils ont fait réagir le bromure d'éthylmagnésium et, n'ayant pas observé de dégagement d'éthane, ils ont attribué à la cétisocétimine la constitution (1).

Ce mécanisme est, en outre, confirmé par le fait que les cétimines pour lesquelles on peut envisager la forme tautomère énamine (diphénylcétimine) sont stables et, d'autre part, sur l'observation que les cétimines stables réagissent facilement avec dégagement d'ammoniac sur les amines primaires, pour donner

les bases de SCHIFF, ce qui montre bien que le groupement NH réagit facilement sur le groupement NH^2.

Pour la cyclohexylcétimine, il est également possible de concevoir l'existence des deux formes tautomères, imine-énamine. On sait que dans le cas des cétones correspondantes, la forme céto-énolique se manifeste avec facilité pour les cétones cycliques. On peut envisager le mécanisme de la condensation de la cyclonexylcétimine de la façon suivante. La cyclohexylcétimine peut s'écrire sous la forme d'une cétimine vraie et sous la forme d'une isocétimine, dans laquelle un atome d'hydrogène du noyau migre sur l'azote, avec formation d'une double liaison à l'intérieur du noyau. Entre ces deux formes, nous pouvons concevoir l'élimination d'une molécule d'ammoniac et soudure des deux noyaux.

Nous avons résumé dans le schéma suivant la marche de la réaction :



D'après ce que nous savons de cette cétisocétimine, nous avons cherché à déterminer, si le produit qui bout à 113°-114° sous 4 m/m., ne correspondait pas à cette constitution et nous l'avons vérifié par la cryoscopie, combustion, etc...

Cryoscopie.

La cryoscopie a été effectuée dans la benzène anhydre à l'abri de l'air, pour éviter une décomposition par l'humidité.

	I	II
Poids moléculaire :	172	173
Calculé pour : $C^{12}H^{19}N$:	177	

Combustion.

Poids de substance.....	0 gr. 256	
Poids d'eau.....	0 gr. 245	
Poids de CO^2.....	0 gr. 759	
Trouvé %....	H : 10,5	C 80,82
Calculé %. ..	H : 10,73	C 81,35

Formule trouvée en tenant compte de la cryoscopie : $C^{12}H^{20}N$.

Calculé : $C^{12}H^{19}N$.

Dosage d'azote (micro Kjeldahl).

Le dosage d'azote nous a causé de réelles difficultés. La cétisocétimine très instable se décompose avec dégagement d'ammoniac; durant le temps nécessaire pour les pesées, la substance se transforme. Nous avons obtenu un taux d'azote inférieur à celui que nous avions prévu :

	N %
Trouvé.....	7
Calculé pour $C^{12}H^{19}N$:.....	7,9

Hydrolyse.

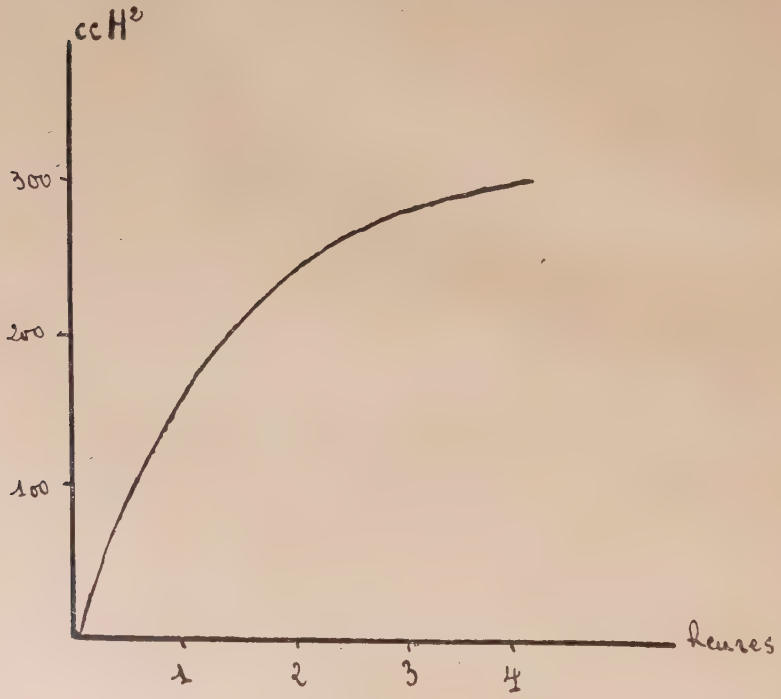
L'hydrolyse en tube scellé par l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique a donné lieu régulièrement à la formation de chlorure d'ammonium et de cyclohexanone, comme nous l'avons vérifié par l'analyse qualita-

tive. Sous l'influence des acides, même dilués, il y a formation de résines, que nous n'avons pu séparer et qui ont conduit à une perte de cyclohexanone.

Poids de cétisocétimine....	402 mg.
Calculé.....	445 mg.
Trouvé.....	368 mg.

Hydrogénation

Nous avons pensé que la substance hydrogénée serait plus stable et donnerait des sels faciles à purifier et permettrait un dosage correct de l'azote.



L'hydrogénation s'est effectuée régulièrement en présence de nickel.

0 gr. 648 de substance sont dissous dans 5 centimètres cubes d'alcool absolu et dans la solution on ajoute environ 0 gr. 500 de catalyseur (nickel de Raney). L'hydrogénation est effectuée à la température de 30°. Par une agitation suffisamment énergique dans une atmosphère d'hydrogène, maintenue à une pression voisine de la pression atmosphérique, on réalise un contact intime de la poudre métallique, du liquide et du gaz, par suite d'une dispersion plus grande du liquide en fines gouttelettes.

On a fixé quatre molécules d'hydrogène pour une molécule de cétisocétimine. Lorsque l'absorption est achevée, on sépare le nickel par simple filtration; on chasse l'alcool par distillation, on dissout le résidu dans l'éther anhydre et on traite par une solution d'acide oxalique à 15 % dans l'éther anhydre. On porte à l'ébullition au bain-marie durant deux heures. Il se forme un précipité blanc, facilement purifiable par le dioxane.

Dosage d'azote (Kjeldahl).

Poids de substance..... 0 gr. 028

	N %
Trouvé.	4,9
Calculé pour $C^{12}H^{23}N$ COOH | COOH ...	5,1

La fixation d'hydrogène correspond bien à l'hydrogénation d'une cétisocétimine, la N cyclohexenyl

cyclohexylcétimine et conduit à l'oxalate acide de la dicyclohexylamine. F = 205°.

La cétisocétimine que nous avons isolée, est un liquide jaune, légèrement visqueux, à odeur d'orange. Elle se différencie nettement des cétisocétimines habituelles, par son instabilité; elle se décompose à l'humidité de l'air avec dégagement d'ammoniac, change de couleur en se colorant en jaune de plus en plus foncé. Poids de cétisocétimine formé : 0 gr. 800 à 1 gramme, à partir de 20 centimètres cubes de cyclohexanone.

La N cyclohexényl cyclohexylcétimine paraît être le terme intermédiaire entre la cyclohexylcétimine et le produit de condensation que nous allons étudier.

ETUDE DE LA FRACTION (3)
E = 183°-184° sous 3 m/m.

Nous avons déterminé la constitution du liquide qui bout à cette température par les procédés classiques d'analyse : cryoscopie, combustion, etc...

Cryoscopie.

La cryoscopie a été effectuée dans le benzène.

	I	II
Poids moléculaire.....	252	254
Calculé pour $C^{18}H^{27}N$:	257	

Combustion.

Poids de substance.....	0 gr. 287
Poids d'eau.....	0 gr. 273
Poids de CO^2.....	0 gr. 885

	C %	H %
Trouvé.....	84,11	10,80
Calculé pour $C^{18}H^{27}N$	84,05	10,50

Dosage d'azote (Kjeldahl).

Poids de substance.....	20 mg. 30

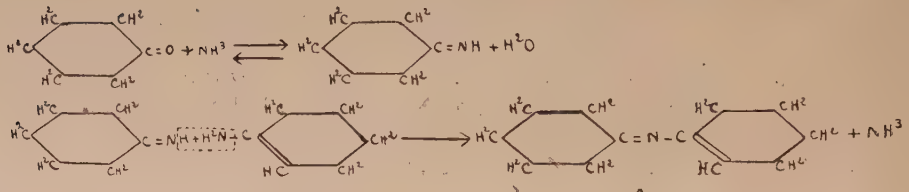
	N %
Trouvé.....	5,29
Calculé pour $C^{18}H^{27}N$:.....	5,46

Pour concilier les valeurs données par les différentes analyses, il a été nécessaire d'envisager la formation d'une substance à trois noyaux hexagonaux.

Nous avons signalé plus haut que la cyclohexanoneimine très instable dégage de l'ammoniac et en se condensant sur elle-même conduit à une substance nouvelle, la N cyclohexenyl cyclohexylcétimine A. Elle peut se concevoir sous deux formes tautomères B, cétisocétimine normale et C, où un atome du noyau cyclohexanique passe sur l'azote, avec formation d'une double liaison. Ecrite sous cette dernière formule, elle peut se condenser avec une molécule de cyclohexylcétimine, prise sour la forme énamine, avec dégagement d'ammoniac.

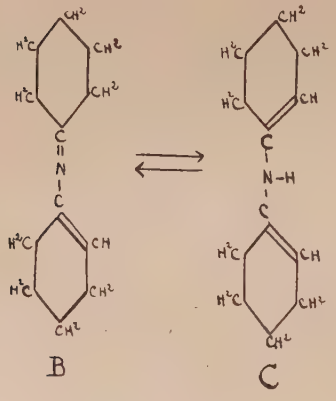
Le nouveau corps obtenu est donc une amine tertiaire contenant trois doubles liaisons : la tricyclohexenylamine.

Le schéma suivant résume la marche de la réaction :

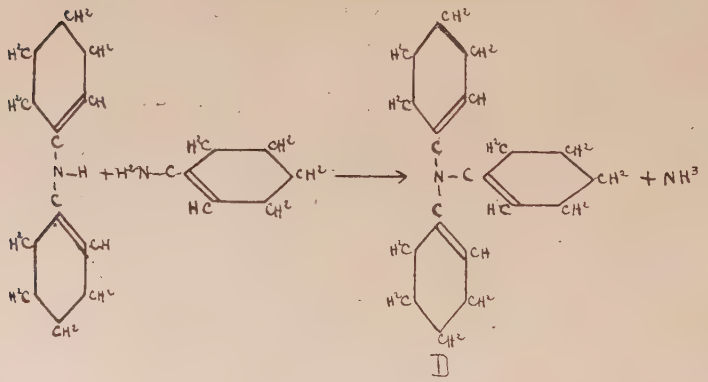


cétimine vraie — isocétimine

A



B — C



D

La tricyclohexenylamine est une huile jaune, à odeur d'orange, qui présente une fluorescence verdâtre à la lumière du jour et bleue à la lampe de Wood.

$E = 183°\text{-}184°$ sous 3 m/m.

$n_D^{18} = 1{,}5489$

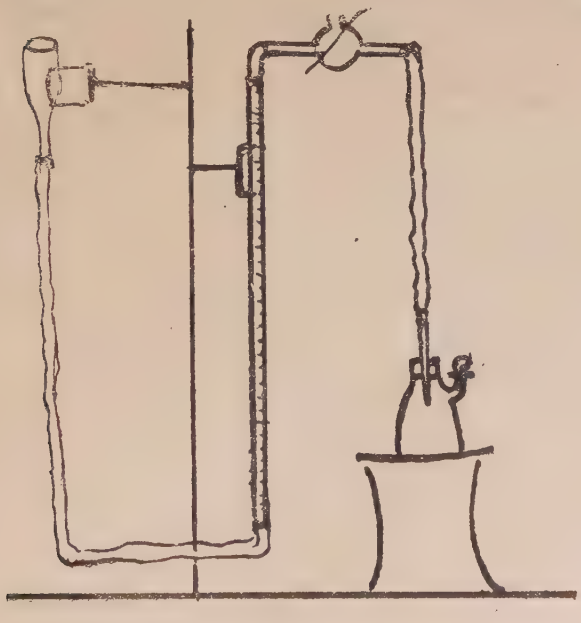
Rendement : 1 gr. 900 à 2 gr. 100, à partir de 20 centimètres cubes de cyclohexanone.

Elle est très soluble dans le chloroforme, soluble dans l'éther et l'alcool, insoluble dans l'éther de pétrole.

Elle absorbe fortement le brome en solution chloroformique. Au bout d'un certain temps, la substance s'épaissit et donne des produits de polymérisation. Abandonnée à l'air, elle se colore rapidement en rouge. Nous avons essayé d'étudier de plus près ce phénomène de coloration et nous avons songé à une oxydation par l'oxygène de l'air.

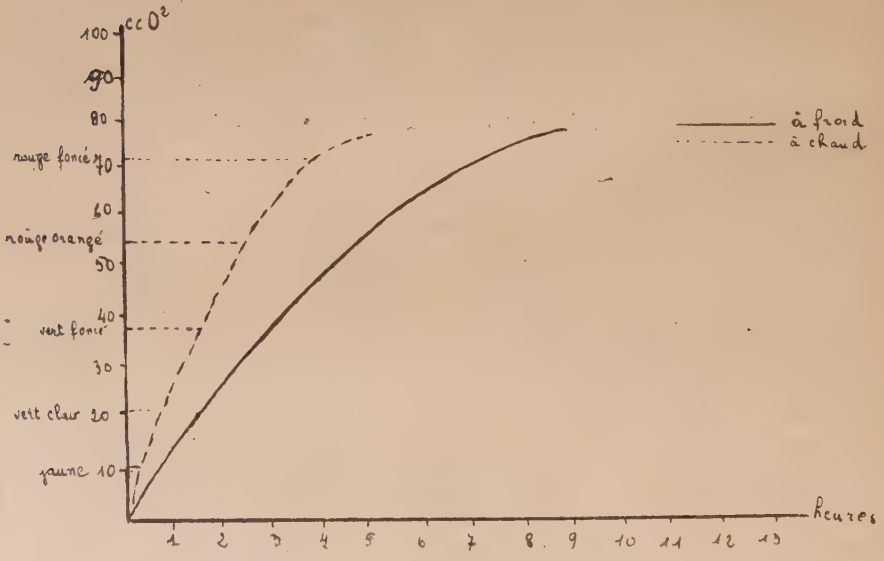
Oxydation.

L'appareil que nous avons utilisé est très simple.



La substance pesée très exactement, 2 gr. 050, est placée dans une fiole conique, qui, par l'intermédiaire d'un robinet à trois voies, peut être mis en communication soit avec une bouteille d'oxygène, soit avec une burette graduée.

On maintient l'oxygène à une pression voisine de la presion atmosphérique, par un système de vases communicants. On suit l'absorption de l'oxygène par simple lecture de la burette graduée. La substance, qui se trouve sans solvant dans la fiole, est agitée à intervalles réguliers, pour assurer un bon contact avec le gaz.



Nous avons constaté l'absorption d'un atome d'oxygène pour une molécule d'amine (quantité absorbée, 79 cc. 6 pour 81 cc. 2 théorique). L'oxygène semble donc se fixer sur l'azote qui de la valence trois devient

tetracoordonné, avec formation d'un aminoxyde, suivant la réaction :

$$C^{18}H^{27}N + \tfrac{1}{2}O^2 \longrightarrow C^{18}H^{27}N \rightarrow O$$

La réaction se fait sans dissolution préalable dans un solvant. L'absorption a lieu dès la mise en contact avec l'oxygène. La réaction est assez lente à froid. A chaud, par contre, l'absorption est rapide, la coloration se modifie, comme nous l'avons indiqué sur le graphique. Lorsque 80 % de la quantité théorique d'oxygène est absorbée, la réaction ralentit fortement et les derniers centimètres cubes d'oxygène à absorber entrent lentement en réaction.

Comme nous sommes en présence d'une amine tertiaire, il nous a paru intéressant de faire agir l'iodure de méthyle, pour obtenir un iodométhylate.

Action de l'iodure de méthyle.

On met environ 2 grammes de tricyclohexenylamine en solution dans 10 grammes d'alcool méthylique. On ajoute 3 grammes d'iodure de méthyle et on porte à ébullition au bain-marie. La solution primitivement jaune clair, se colore en rouge et à la fin de l'opération on constate la formation de cristaux blancs et d'une masse résineuse qui englobe le tout. On purifie par le chloroforme, qui solubilise les résines, sans dissoudre les cristaux. Nous avons supposé que l'iodure de méthyle se fixerait sur l'azote avec formation d'un iodométhylate dont la teneur en azote et iode serait la suivante :

N % : 3,5 I % : 33, 0 %

Pour le composé cristallisé, l'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

Poids de substance.....	22 mg.
N %.....	6,8

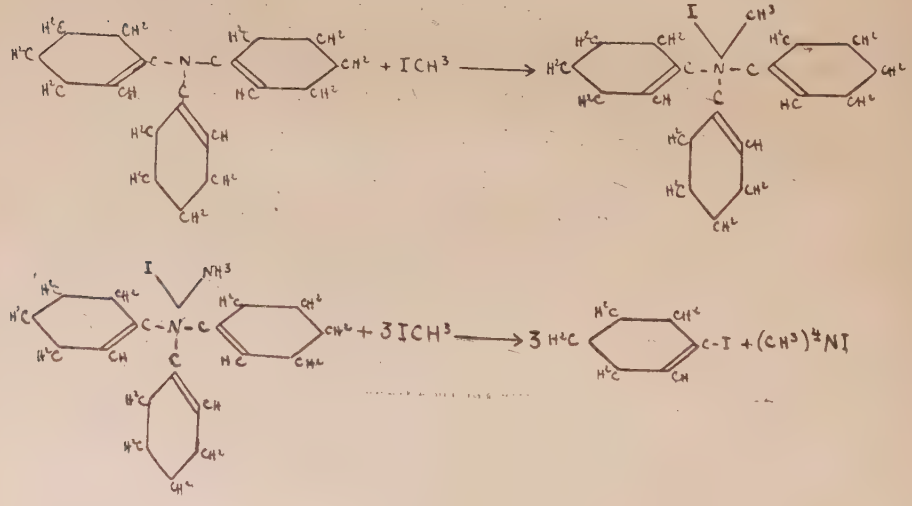
Dosage d'iode (Carius).

	I	II
Poids de substance....	30 mg. 5	19 mg.
Poids d'iodure d'argent.	35 mg. 5	22 mg.
I %.....	63	62,8

Il y a donc formation, non pas d'un iodométhylate d'amine tertiaire, mais d'iodure de tétraméthylammonium : $(CH^3)^4$ NI, dont les taux d'azote et d'iode sont respectivement les suivants :

N % 6,9 I % 63

Ce qui conduit à envisager une réaction très curieuse, une élimination d'azote sous l'influence de l'iodure de méthyle. Le schéma suivant permet de suivre la marche de la réaction :



Quatre molécules d'iodure de méthyle entrent en réaction. Dans une première phase, une molécule se fixe sur l'azote; ensuite l'iodure de méthyle libère trois molécules d'iode, qui vont se fixer sur les noyaux de l'amine, tandis que trois résidus « méthyle » se fixent sur l'azote.

L'iodure de cyclohexènylamine se présente sous forme de résine rougeâtre, englobant l'iodure de tétraméthylammonium, que nous avons séparé, en dissolvant les résines dans le chloroforme.

DEUXIEME PARTIE

Action de la cyclopentanone sur l'ammoniac en présence d'un catalyseur de déshydratation.

*
**

Dans cette deuxième partie, nous étudierons l'action de la cyclopentanone sur l'ammoniac, à haute température, en présence d'un catalyseur de déshydratation. Nous avons signalé dans la première partie l'hydrolyse très facile de la cyclohexylcétimine. Il est à prévoir qu'il en sera de même de la cyclopentylcétimine. Pour obtenir un rendement maximum et travailler dans les conditions les plus favorables, nous avons adopté le mode opératoire suivant.

CHAPITRE PREMIER

MODE OPERATOIRE

Pour l'étude de la cyclopentanone sur l'ammoniac, nous avons utilisé le même appareil que pour la cyclohexanone, en prenant les mêmes précautions que celles que nous avons énoncées dans la première partie. Nous avons utilisé le même système de séparation de l'eau et des produits de condensation.

ETUDE DU RENDEMENT

1° Influence du catalyseur.

Nous avons essayé de faire agir la cétone sur l'ammoniac à la température ordinaire, mais sans aucun

résultat. A température élevée, de l'ordre de 300°, les rendements ont été très faibles. Si dans les mêmes conditions nous facilitons la réaction par un catalyseur de déshydratation, celle-ci a lieu régulièrement comme nous avons pu le constater par la quantité d'eau formée. Nous avons utilisé l'oxyde de thorium qui s'est révélé, comme dans le cas de la cyclohexanone, un catalyseur très actif.

2° Influence de la température.

Le four a été chauffé progressivement; nous avons constaté la formation de cétimine dès 290°, puis le rendement augmente entre 300° et 310° et diminue dès 320°. Au-dessus de cette température, il y a formation d'abondantes fumées blanches, signe de décomposition de la substance. La température de formation de la cyclopentanone-imine et de ses dérivés est inférieure à celle correspondant à la formation de cyclohexanone-imine.

3° Influence des débits d'ammoniac et de cyclopentanone.

Nous avons fait des observations identiques à celles que nous avons énoncées plus haut à propos de la cyclohexanone.

Séparation des produits de condensation.

On recueille dans le premier récepteur un liquide brun rougeâtre. On le traite par l'éther; on décante l'eau qui a pu être entraînée et on sèche sur du sulfate

de soude. On chasse le solvant et on soumet le résidu à la distillation sous vide. On recueille trois fractions :

(1) Eb 41°- 44° sous 23 m/m.
(2) Eb 102°-103° sous 3 m/m.
(3) Eb 166°-167° sous 3 m/m.

CHAPITRE II

ESSAI DE SEPARATION DE LA CYCLOPENTYLCETIMINE

ETUDE DE LA FRACTION (1)

E = 41°-44° sous 23 m/m.

On recueille un liquide incolore, formé en majeure partie de cyclopentanone, qui n'est pas entrée en réaction et d'une substance qui se décompose rapidement en dégageant de l'ammoniac. Après dilution dans l'éther anhydre, on traite par une solution d'acide oxalique à 15 % dans l'éther anhydre. On porte à ébullition durant deux heures au bain-marie. Il se forme un précipité blanc, cristallin. On filtre, lave à l'éther anhydre, pour éliminer l'acide oxalique en excès. Durant toutes ces opérations, il est indispensable d'opérer à l'abri de l'humidité.

Dosage d'azote (micro Kjeldahl).

Poids de substance.....	5 mg. 1
	N %
Trouvé.....	8,21
Calculé pour $C^5H^8 = NH \begin{matrix} COOH \\ \vert \\ COOH \end{matrix}$ ..	8,09

Hydrolyse.

Le produit est soumis à l'hydrolyse dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, au bain-marie bouillant durant deux heures.

Poids de substance : 228 milligrammes.

La réaction d'hydrolyse nous conduit à la formation de chlorure d'ammonium et de cyclopentanone. L'analyse qualitative nous a révélé la formation de ces deux substances. Cependant, nous ne les avons pas obtenues en quantité théorique.

Le chlorure d'ammonium était souillé de quantités importantes d'oxalate d'ammonium, qui ne passait pas intégralement à l'état de chlorure. Nous avons donc trouvé un poids de chlorure supérieur à la théorie.

Nous avons essayé d'extraire la cétone de l'eau par l'éther. Mais, en raison de la très grande solubilité de la cyclopentanone dans l'eau, nous n'avons pas réussi à isoler la quantité prévue par la théorie.

Nous avons néanmoins identifié avec certitude la formation de chlorure d'ammonium et de cyclopentanone.

Il s'agit donc bien de l'oxalate acide de la cyclopentanone-imine, qui se forme suivant la réaction :

$$C^5H^8 = O + NH^3 \longrightarrow C^5H^8 = NH + H^2O.$$

C'est un sel blanc, cristallin (F = environ 234° au bloc Maquenne, avec décomposition). Il est insoluble dans l'éther, l'alcool absolu, la benzène anhydre, légèrement soluble dans le dioxane.

Il est sensible à l'humidité qui le décompose avec formation d'oxalate d'ammonium et de cyclopentanone. Sa solution aqueuse est nettement acide.

A partir de ce sel, nous avons essayé de préparer la cétimine libre, en décomposant l'oxalate en suspension dans l'éther anhydre par un courant de gaz ammoniac rigoureusement sec. En raison de sa très grande instabilité, nous n'avons pu isoler la cyclopentanone-imine.

Préparation du dérivé acétylé de la cyclopentanone-imine.

Le liquide qui distille dans la fraction (1) est traité par environ deux grammes d'anhydride acétique fraîchement distillé. On chauffe au bain-marie bouillant durant deux heures, à l'abri de l'humidité. On distille sous 15 millimètres l'anhydride acétique en excès et la cyclopentanone qui n'était pas entrée en réaction lors de la préparation de la cétimine. Il se dépose de fines aiguilles blanches, prismatiques.

Dosage d'azote (Kjeldahl).

Poids de substance.....	15 mg.
	N %
Trouvé.....	11,5
Calculé pour $C^5H^8 = N - CO - CH^3$	11,2

Il s'agit donc bien du dérivé acétylé de la cyclopentanone-imine, qui se forme suivant la réaction :

$$C^5H^8 = NH + CH^3 - CO - O - CO - CH^3 \longrightarrow C^5H^8 = N - CO - CH^3 + CH^3CO$$

Les cristaux souillés de résines ont été purifiés dans le dioxane anhydre. Ils fondent aux environs de 165° avec décomposition.

Ils sont insolubles dans l'éther, l'éther de pétrole, un peu solubles à chaud dans l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, solubles à froid dans l'anhydride acétique.

ETUDE DES PRODUITS DE CONDENSATION DE LA CYCLOPENTYLCETIMINE

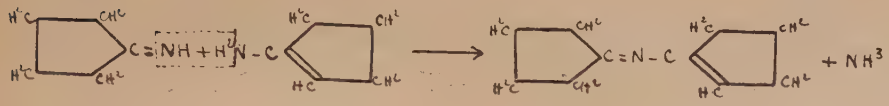
ETUDE DE LA FRACTION (2)

E = 102°-103° sous 3 m/m.

Dans la première partie de notre exposé, nous avons brièvement rappelé le mécanisme de la condensation des cétimines suivant MM. Ch. Moureu et G. Mignonac. Si nous appliquons ce processus à la cyclopentylcétimine, la condensation conduira également à une cétisocétimine.

La cyclopentanone-imine peut se concevoir sous la forme d'une cétimine vraie et d'une isocétimine dans laquelle un hydrogène du noyau cyclopentanique migre sur l'azote avec formation d'une double liaison. Il y a élimination d'une molécule d'azote, soudure des deux noyaux et formation de la cétisocétimine.

Nous avons résumé dans le schéma suivant la marche de la réaction :



D'après ce que nous savons de cette cétisocétimine, nous avons cherché à déterminer si le produit qui bout à 102°-103° sous 3 millimètres ne correspondait pas à la constitution que nous venons d'exposer et nous l'avons vérifié par la cryoscopie, la combustion, etc...

Cryoscopie.

La cryoscopie a été effectuée dans le benzène anhydre, à l'abri de l'humidité, afin d'éviter une décomposition.

	I	II
Poids moléculaire.....	147	150
Calculé pour $C^{10}H^{15}N$	149	

Combustion.

Poids de substance.....	0 gr. 247
Poids d'eau.....	0 gr. 222
Poids de CO^2.....	0 gr. 731
Trouvé %.....	H : 9,97 C : 80,71
Calculé %.....	H : 10,06 C : 80,53

Formule trouvée en tenant compte de la cryoscopie : $C^{10}H^{14}N$

Dosage d'azote (micro Kjeldahl).

Pour le dosage d'azote, nous avons éprouvé de très grandes difficultés. La substance, à peine distillée, se décompose très rapidement, avec un très fort dégagement d'ammoniac. Un certain temps est nécessaire pour effectuer les pesées, suffisant pour permettre la transformation d'une quantité notable du produit.

Les valeurs trouvées au dosage ont été un peu faibles :

	N %
Trouvé.	8,5
Calculé pour $C^{10}H^{15}N$.	9,4

Hydrolyse.

L'hydrolyse en tube scellé, a donné lieu régulièrement à la formation de chlorure d'ammonium et de cyclopentanone, comme nous l'avons vérifié par l'analyse qualitative. Sous l'influence des acides même dilués, il y a formation d'importantes quantités de résines que nous n'avons pu séparer et qui ont faussé le dosage quantitatif.

Poids de cétisocétimine. . . . . 0 gr. 314

Poids de la cyclopentanone :

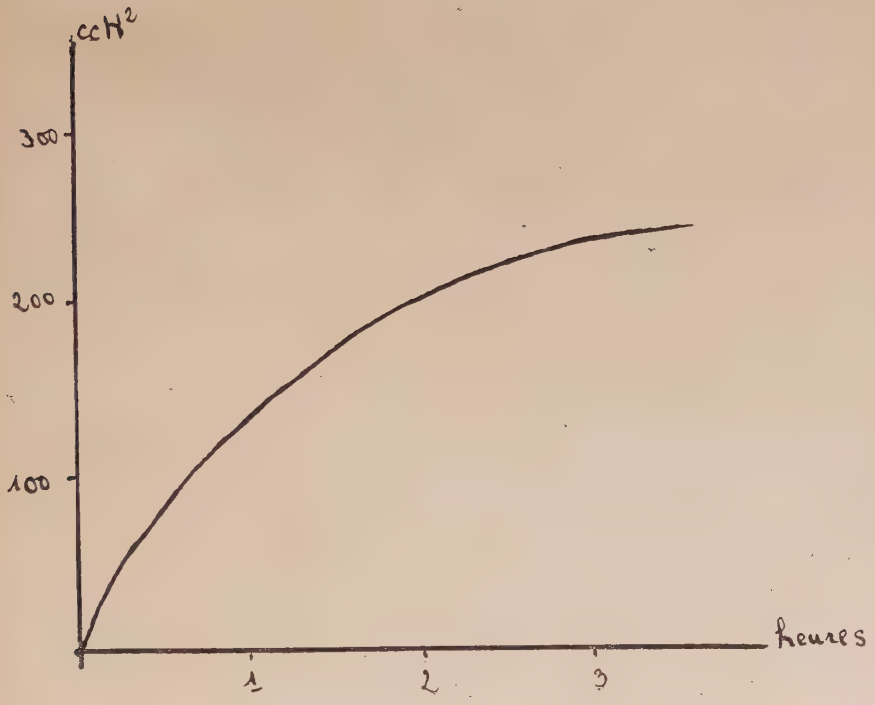
Calculé. . . . . 0 gr. 354

Trouvé. . . . . 0 gr. 263

Hydrogénation.

Nous avons pensé que la substance hydrogénée serait plus stable et permettrait une étude plus commode.

L'hydrogénation s'est effectuée régulièrement : 0 mg. 806 de substance sont dissous dans 5 centimètres cubes d'alcool et on ajoute environ 0 gr. 500 de nickel de Raney pour catalyser la réaction. L'hydrogénation a été effectuée à la température de 30°. La solution est agitée de façon très énergique pour maintenir un contact intime entre les gouttelettes de liquide et l'atmosphère d'hydrogène et le catalyseur. Nous avons travaillé à une pression voisine de la pression atmosphérique.



L'absorption totale d'hydrogène a été de 239 centimètres cubes au lieu de 257 centimètres cubes, quantité théorique.

Lorsque l'hydrogénation est achevée, on sépare le catalyseur par simple filtration. On chasse l'alcool par distillation sous vide, on dissout le résidu dans l'éther anhydre et on traite par une solution d'acide oxalique à 15 % dans l'éther anhydre. On porte à ébullition au bain-marie durant deux heures. Il se forme un précipité blanc, cristallin, que l'on purifie par le dioxane (F = 198°-199° au bloc Maquenne).

Dosage d'azote (micro Kjeldahl).

Poids de substance.....	4 mg. 50
	N %
Trouvé.....	5,65
Calculé pour $C^{10}H^{19}N\begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix}$ ...	5,71

La quantité d'hydrogène fixée correspond donc bien à l'hydrogénation d'une cétisocétimine, qui est la N cyclopentényl cyclopentylcétimine.

C'est un liquide légèrement visqueux, jaune clair, à odeur fruitée. Abandonnée à l'air, elle se transforme rapidement, avec dégagement d'ammoniac, en changeant de coloration. Rendement : 0 gr. 60-0 gr. 70, à partir de 20 centimètres cubes de cyclopentanone.

La N cyclopentényl cyclopentylcétimine est le stade intermédiaire entre la cyclopentanone-imine et le produit de condensation final de ce dernier, suivant un processus analogue à celui que nous avons observé pour la cyclohexanone-imine.

ETUDE DE LA FRACTION (3)
E = 166°-167° sous 3 m/m.

Nous avons déterminé la constitution du liquide qui bout à cette température par les procédés classiques d'analyse : cryoscopie, dosage d'azote, etc...

Cryoscopie.

La cryoscopie a été effectuée dans le benzène.

	I	II
Poids moléculaire.....	208	210
Calculé pour $C^{15}H^{21}N$:	215	

Combustion.

Poids de substance.	20 mg. 75	20 mg. 55
Poids d'eau.....	17 mg. 95	17 mg. 90
Poids de CO^2....	63 mg. 55	62 mg. 50
Trouvé % H.	9,57	9,63
— % C.	83,51	82,96
Calculé pour $C^{15}H^{21}N$:		
% H.	9,76	
% C.	83,72	

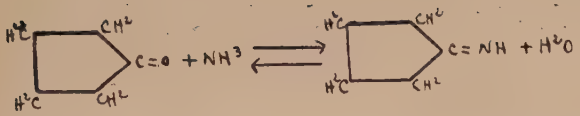
Dosage d'azote (Kjeldahl).

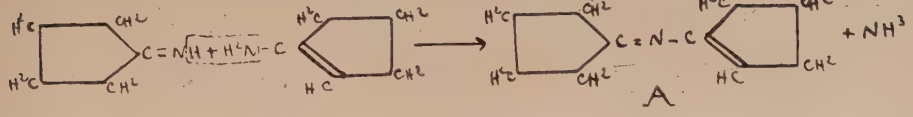
Poids de substance.....	31 mg.
	N %
Trouvé.....	6,31
Calculé pour $C^{15}H^{21}N$.....	6,52

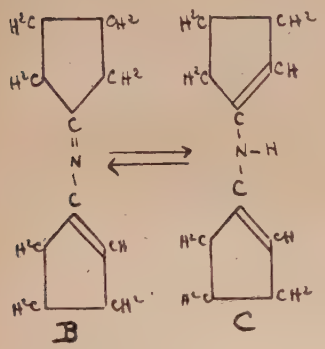
Pour concilier les valeurs données par les différents dosages, il a été nécessaire d'envisager la formation d'une substance azotée à trois noyaux hexagonaux, dont nous pouvons expliquer la formation de la façon suivante.

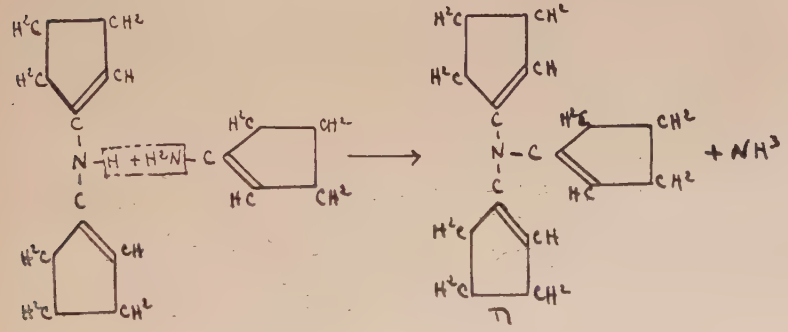
La cyclopentanone-imine se condense sur elle-même avec dégagement d'ammoniac, pour conduire à la cétisocétimine correspondante, la N cyclopentényl cyclopentylcétimine, comme nous l'avons vu plus haut. Cette substance peut se concevoir sous deux formes tautomères B et C, où un atome d'hydrogène du noyau cyclopentanique passe sur l'azote. Sous cette dernière forme, la cétisocétimine se condense avec une autre molécule de cétimine, écrite sous la forme d'une isocétimine, et forme l'amine tertiaire D, avec dégagement d'ammoniac, qui est la tricyclopenténylamine.

Nous avons résumé la marche de la réaction dans le schéma suivant :









La tricyclopentényla mine est une huile jaune orangée, à odeur fruitée.

$E = 166°\text{-}167°$ sous 3 m/m.

$n_D^{16} = 1{,}52133$

Rendement : 1 gr. 60, à partir de 20 centimètres cubes de cyclopentanone.

Elle est soluble dans le chloroforme, soluble dans l'éther, l'alcool méthylique et éthylique, le dioxane, le benzène, insoluble dans l'éther de pétrole.

Elle absorbe fortement le brome en solution chloroformique.

Au bout d'un certain temps, la substance s'épaissit et donne des produits de polymérisation. Abandonnée à l'air, elle change très rapidement de coloration pour passer au vert et au rouge. Il semble que l'oxygène de l'air est à l'origine de la coloration et nous avons étudié plus loin le mécanisme de cette oxydation.

Calcul de la réfraction moléculaire.

Si n et d sont l'indice de réfraction et la densité, et M le poids moléculaire du liquide, la réfraction moléculaire a pour valeur d'après Lorentz et Lorenz :

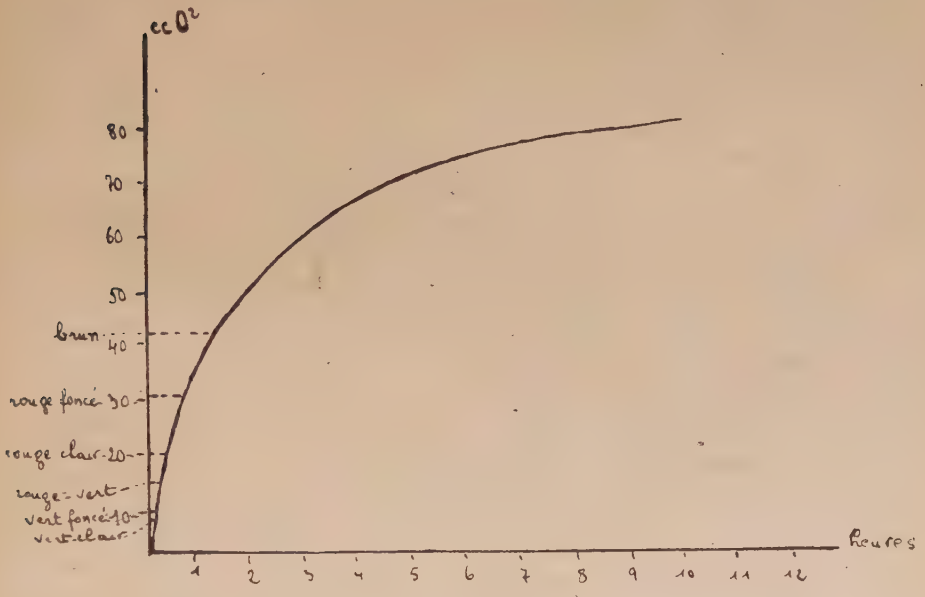
$$R_{n^2} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{1}{d} \times M$$

Pour la tricyclopenténylamine, nous avons observé les valeurs suivantes :

n.	1,52133
d.	0,982
M.	215
Ce qui nous donne. .	$R_{n^2} = 66{,}6$
Calculé pour $C^{15}H^{21}N$.	$= 67{,}0$

Oxydation.

Nous avons utilisé le même appareillage que pour l'oxydation de la tricyclohexénylamine et le même mode opératoire.



Dans une petite fiole conique, que nous avons adaptée à l'appareil, nous avons pesé très exactement 1 gr. 600 de substance. Il est indispensable d'effectuer les pesées aussi rapidement que possible, car l'oxygène de l'air transforme la substance, aussitôt que la distillation est achevée. Nous avons constaté par exemple que le peu d'air qui rentrait dans le ballon à distiller par l'intermédiaire du tube capillaire, pour assurer

une ébullition régulière, suffisait déjà à colorer le mélange.

L'absorption d'oxygène débutait immédiatement dès la mise en contact de la substance et du gaz; la quantité absorbée a été d'un atome d'oxygène pour une molécule d'amine (76,0 cc. absorbée pour 76,8 cc. calculés). L'oxygène semble donc se fixer sur l'azote, qui prend la coordinence quatre avec la formation d'aminoxyde suivant la réaction :

$$C^{15}H^{21}N + \tfrac{1}{2}O^2 \longrightarrow C^{15}H^{21}N \longrightarrow O.$$

La réaction se fait sans dilution préalable dans un solvant. L'absorption a lieu très rapidement à froid, contrairement à ce que nous avons observé pour l'amine tertiaire correspondant à la cyclohexanone. Lorsque 75 % de l'oxygène est entré en réaction, l'absorption diminue considérablement et les derniers centimètres cubes d'oxygène à absorber entrent lentement en réaction.

Nous avons noté sur la courbe les diverses colorations observées au cours de l'expérience.

CONCLUSION

***

Dans le présent travail, nous avons essayé de préparer les cétimines cycliques, dérivées de la cyclohexanone et de la cyclopentanone et leurs produits de condensation :

1° Nous avons préparé la cyclohexylcétimine et la cyclopentylcétimine par action de l'ammoniac sur les cétones correspondantes, en présence de thorine, comme agent de déshydratation et déterminé les conditions expérimentales susceptibles de donner les meilleurs résultats.

2° Les bases elles-mêmes n'ont pu, en raison de leur grande instabilité, être isolées qu'en très petites quantités, sous forme de sels (oxalate) ou de dérivé acétylé.

3° Dans le cas de la cyclohexanone et de la cyclopentanone, nous avons pu isoler, outre la cétimine, des substances à point d'ébullition élevé, qui sont les produits dominants de la réaction et que nous avons pu obtenir à l'état de pureté par distillation fractionnée dans le vide.

La cyclohexanone et la cyclopentanone nous ont conduit à deux bases de point d'ébullition élevé, l'une bouillant à 113°-114° sous 4 millimètres, tandis que celle issue de la cyclopentanone bouillait à 102°-103° sous 3 millimètres.

Nous avons pu établir que les deux bases pouvaient résulter de la condensation de deux molécules d'imine avec élimination d'une molécule d'ammoniac, suivant un mécanisme analogue à celui exposé par MM. Ch. Moureu et G. Mignonac. Ces bases sont des cétisocétimines cycliques : La N cyclohexényl cyclo-

hexylcétimine et la N cyclopentenyl cyclopentylcétimine.

Ces bases, qui peuvent se conserver en tube scellé, sont très sensibles à l'action de l'humidité de l'air. Sous l'influence des acides même dilués, elles se sont instantanément résinifiées et il nous a été impossible de préparer leurs sels. Par hydrogénation, elles conduisent à la dicyclohexylamine et à la dicyclopentylamine.

Dans les conditions expérimentales où nous avons travaillé, ces cétisocétimines peuvent donner lieu à une condensation plus avancée, avec dégagement d'ammoniac. Il se forme une nouvelle base, dont l'analyse correspond à la condensation d'une molécule de cétisocétimine et d'une molécule d'imine avec dégagement d'une molécule d'ammoniac ou à la condensation de trois molécules d'imine avec dégagement de deux molécules d'ammoniac.

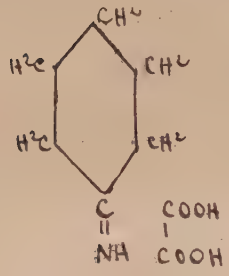
Ces nouvelles substances présentent la curieuse propriété de s'oxyder avec une extrême facilité à l'air, en donnant des produits colorés. Nous avons examiné de plus près le mécanisme de cette oxydation et constaté que les bases dérivées de la cyclohexanone-imine, ainsi que celles dérivées de la cyclopentanone-imine, fixaient un atome d'oxygène pour une molécule. Nous supposons, par conséquent, que l'oxygène se fixe sur l'azote en donnant un aminoxyde à azote tétracoordonné.

En cherchant à préparer l'iodométhylate de la tricyclohexénylamine, nous avons observé une réaction assez curieuse. L'azote est entièrement éliminé sous

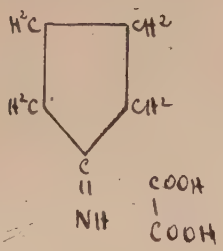
forme d'iodure de tétraméthylammonium, tandis que les noyaux cyclohexéniques conduisent à des résines.

Ces produits de condensation ne sont pas d'une grande stabilité, même en tube scellé ils se polymérisent et, à l'encontre des cétisocétimines, ils résistent à l'hydrogénation, à la pression atmosphérique en présence de nickel.

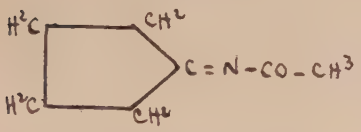
LISTE DES PRODUITS ISOLES



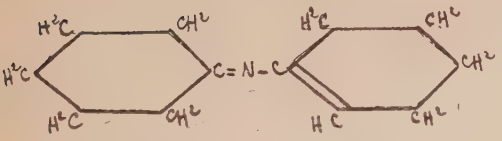
Oxalate acide
de la cyclohexanone-imine.
F = 157°-158°.



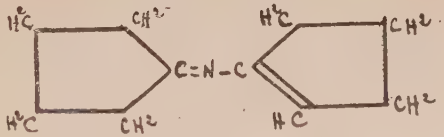
Oxalate acide
de la cyclopentanoné-imine.
F = 234°-235°.



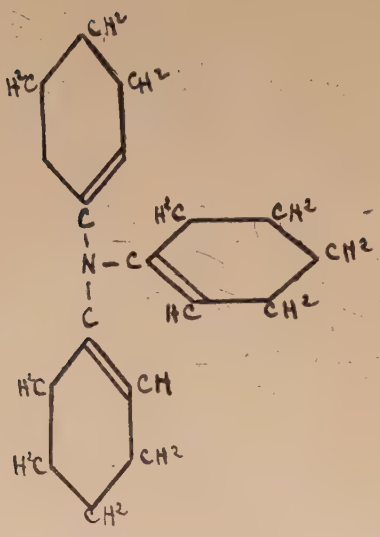
Dérivé acétylé
de la cyclopentanone-imine.
Aiguilles prismatiques, F = 165°,
avec décomposition.



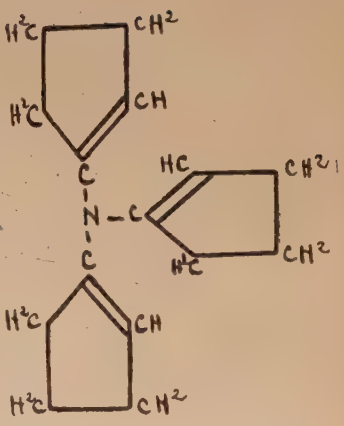
N cyclohexényl cyclohexylcétimine :
E = 113°-114° sous 4 m/m.
Liquide jaune.



N cyclopentényl cyclopentylcétimine :
E = 102°-103° sous 3 m/m.
Liquide jaune.



Tricyclohexénylamine :
E = 183°-184° sous 3 m/m.
Huile jaune fluorescente.



Tricyclopenténylamine :
E = 166°-167° sous 3 m/m.
Huile jaune-orangée.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Ch. Moureu et G. Mignonac. — C. R., CLVI, 1913, p. 1801.

(2) G. Mignonac. — C. R., CLXIX, 1919, p. 237.

(3) MM. G. Mignonac et Mettelock. — *Bull. Soc. Chim.*, 41, 775, 1927, et P. Mettelock, *Thèse doctorat*, Strasbourg, 1928.

(4) Kriegl, Ber., 43, 2494, 1910.

(5) R. Cantarel. — *Thèse doctorat*, Toulouse, 1942.

(6) Ch. Moureu et G. Mignonac. — C. R., CLVIII, 1914, p. 1395.

DEUXIEME THESE

PROPOSITION DONNEE PAR LA FACULTE

Le produit de solubilité et son importance en chimie générale et en chimie analytique

Vu et approuvé :
Toulouse, le 18 juin 1947.
Le Doyen de la Faculté des Sciences :
G. DUPOUY.

Vu et permis d'imprimer :
Toulouse, le 18 juin 1947.
Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université :
Paul DOTTIN.

IMPRIMERIE FOURNIÉ. 39 A 43. RUE CONSTANTINE - TOULOUSE
6-47. D. L 47.2 — 570.